



(51) МПК

C09K 11/08 (2006.01)*C09K 11/62* (2006.01)*G02B 6/02* (2006.01)*G01T 1/20* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2008113784/05, 08.04.2008**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.04.2008

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **08.04.2008**(43) Дата публикации заявки: **20.10.2009** Бюл. № 29(45) Опубликовано: **10.02.2011** Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **FUKUDA T. et al. "Fiber Crystal Growth from the Melt", Springer, 2003, p.p.267-280. RU 2154290 C1, 10.08.2000. RU 2182715 C2, 20.05.2002. GB 1348102 A, 13.03.1974. JP 61201643 A, 06.09.1986. JP 61193107 A, 27.08.1986.**

Адрес для переписки:

**620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19,
УрФУ, центр интеллектуальной
собственности**

(72) Автор(ы):

**Жукова Лия Васильевна (RU),
Шульгин Борис Владимирович (RU),
Корсаков Александр Сергеевич (RU),
Жуков Владислав Васильевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина"
(RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДВУСЛОЙНОГО ВОЛОКОННОГО СЦИНТИЛЛЯТОРА

(57) Реферат:

Изобретение относится к сцинтилляционным материалам, конкретно к двуслойным волоконным сцинтилляторам, предназначенным для регистрации тепловых нейтронов и пригодным для создания на их основе сцинтилляционных волоконных детекторов для радиационного экологического мониторинга территории, контроля космического и техногенного нейтронного фона, для создания комплексов технического контроля за ядерным топливом и изделиями из делящихся материалов, а также для создания антитеррористических комплексов радиационного контроля. Способ получения двуслойного волоконного сцинтиллятора, включает разогрев материала сердцевины и оболочки при температуре 180-190°C, давлении 150-180 кг/см² с последующим

формированием двуслойной структуры волокна методом экструзии со скоростью 1,0-1,5 м/час, причем материал сердцевины сцинтиллятора содержит ингредиенты, мас. %: хлорид серебра 5,0-10,0; бромид серебра 87,5-85,0; иодид серебра 0,5-1,0; иодид одновалентного таллия 7,0-4,0, а материал оболочки сцинтиллятора содержит ингредиенты, мас. %: хлорид серебра 18,0-20,0; бромид серебра 80,5-79,4; иодид серебра 0,1-0,5; иодид одновалентного таллия 0,5-1,0. Изобретение позволяет получить новое поколение гибких длинных двуслойных волоконных сцинтилляторов с максимумом спектра свечения от 600 до 800 нм. Структура двуслойного волокна обеспечивает передачу сцинтилляционного излучения практически без потерь за счет эффекта полного внутреннего отражения излучения в сердцевину волокна на

границе раздела сердцевина-оболочка.

RU 2411280 C2

RU 2411280 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C09K 11/08 (2006.01)*C09K 11/62* (2006.01)*G02B 6/02* (2006.01)*G01T 1/20* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2008113784/05, 08.04.2008**(24) Effective date for property rights:
08.04.2008

Priority:

(22) Date of filing: **08.04.2008**(43) Application published: **20.10.2009** Bull. 29(45) Date of publication: **10.02.2011** Bull. 4

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, K-2, ul. Mira, 19, UrFU,
tsentr intellektual'noj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Zhukova Lija Vasil'evna (RU),
Shul'gin Boris Vladimirovich (RU),
Korsakov Aleksandr Sergeevich (RU),
Zhukov Vladislav Vasil'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoje
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovaniya "Ural'skij
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. El'tsina" (RU)****(54) METHOD OF OBTAINING TWO-LAYER FIBROUS SCINTILLATOR**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to scintillation materials, specifically to two-layer fibrous scintillators for detecting slow neutrons and suitable for making scintillation fibrous detectors for radiation environmental monitoring, for monitoring space and industrial neutron background, for making systems for monitoring nuclear fuel and articles made from fissile materials, as well as for making antiterrorist radiation monitoring systems. The method of making two-layer fibrous scintillator involves heating core and cladding material at 180-190°C, pressure 150-180 kg/cm² and then moulding the two-layer structure of the fibre through extrusion at a rate of 1.0-1.5 m/h. The material of

the core of the scintillator contains the following in wt %: silver chloride 5.0-10.0; silver bromide 87.5-85.0; silver iodide 0.5-1.0; thallium (I) iodide 7.0-4.0, and the cladding material of the scintillator contains the following in wt %: silver chloride 18.0-20.0; silver bromide 80.5-79.4; silver iodide 0.1-0.5; thallium (I) iodide 0.5-1.0. The invention enables to obtain a new generation of flexible long two-layer fibrous scintillators with fluorescence spectrum maximum between 600 nm and 800 nm.

EFFECT: two-layer fibre structure enables transmission of scintillation radiation with virtually no loss owing to the effect of total internal reflection of radiation in the core of the fibre at the core-cladding boundary surface.

3 ex

Изобретение относится к сцинтилляционным материалам, конкретно к двуслойным волоконным сцинтилляторам, предназначенным для регистрации тепловых нейтронов и пригодным для создания на их основе сцинтилляционных волоконных детекторов для радиационного экологического мониторинга территории, контроля космического и техногенного нейтронного фона, для создания комплексов технического контроля за ядерным топливом и изделиями из делящихся материалов, а также для создания антитеррористических комплексов радиационного контроля.

Известны методы получения монокристаллических волокон путем вытягивания из расплава: метод капиллярного формообразования, метод лазерной плавки, метод вытягивания вниз, метод подачи расплава под давлением, метод вытяжки в стеклянной оболочке [Кацуяма Т., Мацумура Х. Инфракрасные волоконные световоды. - М.: Мир, 1992, стр.186-195]. Материалом для волокон служат галогенидные и оксидные кристаллы (AgBr , KCl , $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr})$, CsBr , CsI , КРС-5).

Но этими методами получают короткие, длиной несколько сантиметров волокна с различным диаметром по длине волокна, что приводит к потере сцинтилляционного излучения, а вследствие монокристаллической структуры они не подлежат изгибу. Кроме того, этими методами трудно получить двуслойное волокно.

Наиболее близким техническим решением является модифицированный метод микровытягивания вниз из расплава с использованием двойного тигля. Этим методом получают сердцевинно-оболочечные, т.е. двуслойные монокристаллические волокна. Верхний тигель с капилляром обеспечивает разогрев материала сердцевины до температуры плавления растущего волокна, а нижний тигель служит для формирования оболочки данного волокна [T.Fukuda, P.Rudolph, S.Uda (Eds) «Fiber Crystal Growth from the Melt» Springer-Verlag, 2003, p.267-280]. Скорость вытягивания двуслойного волоконного сцинтиллятора 0,5-1,0 мм/мин (0,03-0,06 м/час). Материалом сердцевины служит $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$, а оболочки Al_2O_3 , либо сердцевина состоит из LiNbO_3 , легированного марганцем (Mn), а оболочка выполнена из LiNbO_3 . В волокнах наблюдается полоса люминесценции с максимумом спектра свечения на длине волны ~ 440 нм.

Методу присущи те же недостатки, а именно получаемые двуслойные монокристаллические волоконные сцинтилляторы длиной несколько см, нельзя изогнуть, т.к. они ломаются и имеют непостоянный диаметр, что приводит к потерям сцинтилляционного излучения. Кроме того, метод непроизводительный, т.к. скорость вытягивания волокна 0,03-0,06 м/час, трудно воспроизводим и требует значительных энергозатрат.

Задачей изобретения является разработка производительного, хорошо воспроизводимого энергосберегающего способа получения гибких длинных двуслойных волоконных сцинтилляторов с максимумом спектра свечения на длинах волн от 600 до 800 нм и геометрически правильной круглой сердцевиной и оболочкой.

Поставленная задача решается за счет того, что разогрев материала сердцевины и оболочки сцинтиллятора осуществляют при температуре 180-190°C, давлении 150-180 кг/см², а формирование структуры волокна методом экструзии ведут со скоростью 1,0-1,5 м/час, причем материал сердцевины сцинтиллятора содержит ингредиенты, мас. %:

хлорид серебра	5,0-10,0
бромид серебра	87,5-85,0
иодид серебра	0,5-1,0
иодид одновалентного таллия	7,0-4,0,

а материал оболочки сцинтиллятора содержит ингредиенты, мас. %:

5	хлорид серебра	18,0-20,0
	бромид серебра	80,5-79,4
	иодид серебра	0,1-0,5
	иодид одновалентного таллия	0,5-1,0

Сцинтилляционные кристаллы $\text{AgCl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y}(\text{Tl})$ пластичны и не обладают эффектом спайности, поэтому из них получают методом экструзии волокна, т.е. выдавливанием волокон из монокристаллических заготовок через фильеру. Их длина до 50 м и более. Они гибкие - радиус изгиба до 5 мм. Двуслойные волоконные сцинтилляторы обладают геометрически правильной круглой сердцевинкой и оболочкой по всей длине, что невозможно осуществить из указанных в прототипе оксидных сцинтилляторов.

Плотность сердцевинки двуслойного волоконного сцинтиллятора больше чем в оболочке, из-за содержания ТlI (4,0-7,0% по массе). Поэтому сцинтилляционное излучение преломляется на границе раздела сердцевина-оболочка и распространяется по сердцевине практически без потерь. Кроме того, указанное содержание ТlI в волокне обеспечивает наличие полосы люминесценции с максимумом свечения на длинах волн от 600 нм до 800 нм.

Режимы экструзии - температура разогрева заготовок, давление и скорость процесса взаимосвязаны и подобраны экспериментальным путем для данного состава двуслойного волоконного сцинтиллятора. Если понижать температуру ниже 180°C, то чтобы осуществить процесс экструзии необходимо повысить давление более 180 кг/см², при этом скорость становится менее 1 м/час. В случае увеличения температуры более 190°C, давление процесса становится менее 15 кг/см² при скорости более 1,5 м/час. При таких режимах получения двуслойного волоконного сцинтиллятора граница между сердцевинкой и оболочкой становится размытой, что приводит к потере сцинтилляционного излучения.

Пример 1. Для сердцевинки волокна подготовили монокристаллическую заготовку диаметром 3 мм, высотой 30 мм и составом, мас. %:

хлорид серебра 5,0
 бромид серебра 87,5
 иодид серебра 0,5
 иодид одновалентного таллия 7,0,
 которую вставили по центру в цилиндрическое отверстие монокристаллической заготовки для оболочки диаметром 10 мм, высотой 30 мм и составили, мас. %:
 хлорид серебра 18,0
 бромид серебра 80,5
 иодид серебра 0,5
 иодид одновалентного таллия 1,0

Заготовки поместили в контейнер, разогрели до 180°C и под давлением 180 кг/см² выдавили 6,0 м двуслойного волоконного сцинтиллятора при скорости экструзии 1,0 м/час. Диаметры сердцевинки волокна, размером 210 мкм, и оболочки, 700 мкм, имеют строго цилиндрическую форму по всей длине волоконного сцинтиллятора, в котором наблюдается полоса люминесценции с максимумом спектра свечения от 600 до 800 нм.

Пример 2. Эксперимент провели как в примере 1, но сердцевина и оболочка волоконного сцинтиллятора имели состав, мас. %:

	сердцевина	оболочка
хлорид серебра	10,0	20,0
бромид серебра	85,0	79,4
5 иодид серебра	1,0	0,1
иодид одновалентного таллия	4,0	0,5

Режимы экструзии следующие: температура разогрева заготовок составляла 190°C, давление 150 кг/см² при скорости выдавливания волокна через фильеру 1,5 м/час.

10 Волоконный сцинтиллятор имеет четкую, круглую сердцевину и оболочку по всей длине, а максимум спектра свечения наблюдается в спектральном диапазоне от 600 до 800 нм.

Пример 3. Методом экструзии получили 6 м двухслойного волоконного сцинтиллятора со скоростью 1,3 м/час при температуре разогрева
15 монокристаллических заготовок 185°C, давлении 170 кг/см². При этом состав сердцевины и оболочки содержит ингредиенты, мас. %:

	сердцевина	оболочка
хлорид серебра	8,0	19,0
20 бромид серебра	86,0	80,0
иодид серебра	0,7	0,3
иодид одновалентного таллия	5,3	0,7

Волокно имеет свойство как в примере 1.

25 При выращивании монокристаллов, содержащих иодида одновалентного таллия более 7,0% по массе, кристаллы вырастают блочными и не пригодны для изготовления волоконного сцинтиллятора. В случае содержания в сердцевине волоконного сцинтиллятора иодида одновалентного таллия менее 4,0% по массе, происходит
30 преломление сцинтилляционного излучения в оболочку из-за маленькой разности в показателях преломления сердцевина-оболочка, а следовательно, и потеря излучения.

Технический результат позволяет получать новое поколение гибких длинных двуслойных волоконных сцинтилляторов с максимумом спектра свечения от 600 до 800 нм. Структура двуслойного волокна обеспечивает передачу сцинтилляционного
35 излучения практически без потерь за счет эффекта полного внутреннего отражения излучения в сердцевину волокна на границе раздела сердцевина-оболочка. Новые двуслойные волоконные сцинтилляторы востребованы для изготовления систем и комплексов для обнаружения радиационного излучения.

40

Формула изобретения

Способ получения двуслойного волоконного сцинтиллятора, включающий разогрев материала сердцевины и оболочки с последующим формированием двуслойной структуры волокна, отличающийся тем, что разогрев материала
45 сердцевины и оболочки сцинтиллятора осуществляют при температуре 180-190°C, давлении 150-180 кг/см², а формирование структуры волокна методом экструзии ведут со скоростью 1,0-1,5 м/ч, причем материал сердцевины сцинтиллятора содержит ингредиенты, мас. %:

50

хлорид серебра	5,0-10,0
бромид серебра	87,5-85,0
иодид серебра	0,5-1,0
иодид одновалентного таллия	7,0-4,0

а материал оболочки сцинтиллятора содержит ингредиенты, мас. %:

5	хлорид серебра	18,0-20,0
	бромид серебра	80,5-79,4
	иодид серебра	0,1-0,5
	иодид одновалентного таллия	0,5-1,0

10

15

20

25

30

35

40

45

50



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **09.04.2011**

Дата публикации: **10.02.2012**

RU 2 411 280 C2

RU 2 411 280 C2